

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09027472
 PUBLICATION DATE : 28-01-97

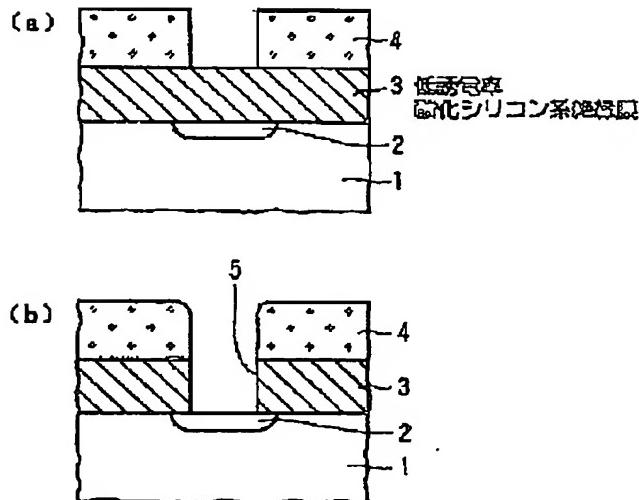
APPLICATION DATE : 13-07-95
 APPLICATION NUMBER : 07177694

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : YANAGIDA TOSHIHARU;

INT.CL. : H01L 21/3065

TITLE : PLASMA ETCHING METHOD FOR
 LOW-DIELECTRIC CONSTANT
 SILICON OXIDE INSULATION FILM



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma etching method whereby a high selection ratio of low-dielectric constant Si oxide insulation films such as SiOF, practical etching rate and low particle level can be attained.

SOLUTION: Using a mixed gas of fluorocarbon gas contg. H₂O and H₂O₂, contact holes 5 are opened through a low-dielectric constant Si oxide insulation film 3 on a semiconductor substrate 1. The flow rate ratio of the mixed gas may be changed to etch at two steps and deposition of S may be used together. Film of fluorocarbon polymer is reinforced to improve the selectivity to a resist mask 5 or semiconductor substrate 1. Since the amount of the polymer to be deposited can be reduced, the particle level also lowers.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-27472

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl.⁸
H 0 1 L 21/3065

識別記号

府内整理番号

F I
H 0 1 L 21/302

技術表示箇所

F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-177694

(22)出願日 平成7年(1995)7月13日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 柳田 敏治

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

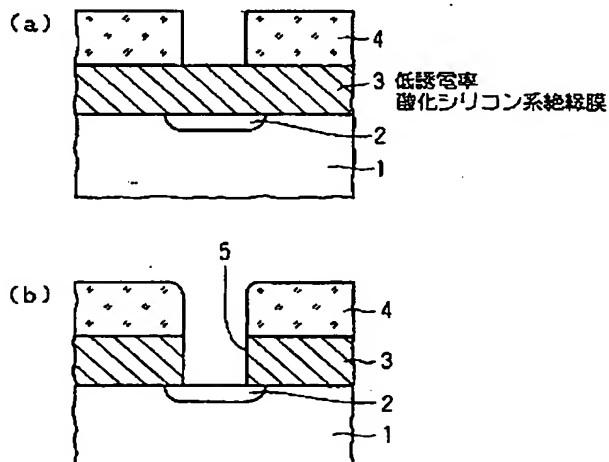
(54)【発明の名称】 低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法

(57)【要約】

【目的】 SiOF等の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の高選択比、実用的なエッティングレートならびに低パーティクルレベル等を共に達成しうるプラズマエッティング方法を提供する。

【構成】 フッ化炭素系ガスと、H₂OやH₂O₂を含む混合ガスを用い、半導体基板1上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3にコンタクトホール5を開口する。混合ガスの流量比を変更し、2段階エッティングとしてもよい。さらに、イオウの堆積を併用してもよい。

【効果】 被エッティング基板上に堆積するフッ化炭素系ポリマーの膜質を強化して対レジストマスク4や対半導体基板1との選択比を向上する。また堆積するポリマー量を低減できるので、パーティクルレベルも低下する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 HおよびOを構成元素とするガスと、CおよびFを構成元素とするガスとを含む混合ガスを用い、

下地材料層上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバーニングすることを特徴とする、低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法。

【請求項2】 HおよびOを構成元素とするガスと、CおよびFを構成元素とするガスとを含む混合ガスを用い、

下地材料層上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜を、前記下地材料層が露出する直前までバーニングする工程と、

前記混合ガス中の、HおよびOを構成元素とするガスの混合比を高め、

前記下地材料層の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の層厚方向の残部をバーニングする工程とを、

この順に施すことを特徴とする、低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法。

【請求項3】 HおよびOを構成元素とするガスと、放電解離条件下でプラズマ中に遊離のイオウを放出しするイオウ系化合物ガスを含む混合ガスを用いるとともに、

被エッティング基板を室温以下に制御しつつ、

下地材料層上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバーニングすることを特徴とする、低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法。

【請求項4】 HおよびOを構成元素とするガスは、H₂OおよびH₂O₂のうちのいずれか1種であることを特徴とする、請求項1ないし3いずれか1項記載の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法。

【請求項5】 低誘電率酸化シリコン系絶縁膜は、SiO_xF_zおよびSiO_xN_yF_zのうちのいずれか1種であることを特徴とする、請求項1ないし3いずれか1項記載の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高集積度半導体装置等の製造分野で適用される低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法に関し、更に詳しくは、下地材料層上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜を高精度にバーニングする際に用いて有用な、低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI等の半導体装置の高集積度化、高性能化が進展するに伴い、そのデザインルールはハーフミクロンからサブクォータミクロンへと縮小しつつある。これに伴い、酸化シリコン系絶縁膜に微細加工を施

し、接続孔等を形成するためのプラズマエッティング方法に対する技術的要件は、ますます高度化している。

【0003】例えば、半導体デバイスの信号処理の高速化や、半導体素子自体の微細化を図るため、例えばMOSトランジスタにおいては不純物拡散層の接合深さが浅くなり、その他の配線材料層の厚さも薄くなっている。このような高集積度半導体装置の製造プロセスにおいては、従来以上に対下地材料層との選択性に優れ、下地材料層のダメージが少ないプラズマエッティング方法が求められる。

【0004】さらに、対レジストマスクの選択性向上も重要な問題である。微細なデザインルールの半導体装置を安定に製造するために、プラズマエッティング中に生じるレジストマスクの後退による寸法変換差の発生は、極く僅かなレベルのものでも許容され難くなりつつあるからである。

【0005】酸化シリコン系材料膜のプラズマエッティングは、強固なSi-O結合を切断する必要があるため、スパッタリング効果のあるイオン性の強いエッティングモードが採用されている。一般的なエッティングガスはCF₄やC₂F₆を代表とするCF系ガスを主体とするものであり、CF系ガスから解離生成するCF_x⁺の入射イオンエネルギーによるスパッタリング作用と、構成元素である炭素の還元性によるSi-O結合の分断作用、および蒸気圧の大きい反応生成物であるSiFxの生成除去を利用するものである。しかしイオンモードのプラズマエッティングの特徴として、エッティングレートは一般に大きくはない。そこで高速エッティングを指向して入射イオンエネルギーを高めると、エッティング反応は物理的なスパッタリングを主体とする形となり、選択性は低下する。すなわち、CF系ガスによる酸化シリコン系材料層のプラズマエッティングは、高速性と選択性は両立しがたいものであった。

【0006】また従来技術により高い選択性を得るためにには、CF系ガスの反応生成物を主体とするフッ化炭素系ポリマーを厚く堆積する必要があり、このようなガスクエミストリで同一エッティングチャンバ内でプラズマエッティングを重ねると、エッティングレートの低下やパーティクルレベルの悪化を招く。エッティングレートの低下は微細パターンほど顕著に表れ、いわゆるマイクロローディング効果による接続孔の抜け不良が発生する。

【0007】酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティングにおける選択性向上するため、CF系ガスにH₂を添加したり、分子中にHを含むCHF₃等CHF系ガスを採用する従来技術がある。これはプラズマ中に生成するHラジカル(H[•])により、プラズマ中の過剰なF[•]を捕捉し、HFの形でエッティングチャンバ外に除去し、エッティング反応系の実質的なC/F比(C原子とF原子の割合)を増加させる思想にもとづく。C/F比の増加は、エッティングと競合して堆積するフッ化炭素系ポリ

マ中のF原子の含有量を低減し、イオン入射耐性等の膜質を強化する作用があり、したがってSi等の下地との選択性を向上する効果がある。フッ化炭素系ポリマは、酸化シリコン系材料層上ではその表面からスパッタアウトされるO原子と反応して酸化除去されるので実質的には堆積せず、エッチングレートを低下することはない。しかしフッ化炭素系ポリマは、酸化作用を有さないSi等の下地に専ら堆積し、イオン入射から下地を保護するため実質的なエッチングストップとして機能し、このために選択性が向上するのである。これらC/F比の概念や高選択性が達成される機構については、例えばJ. Vac. Science. Tech., 16(2), 391(1979)に報告されている。

【0008】また最近においては、イオン入射耐性という物理的観点とは異なった立場からフッ化炭素系ポリマの膜質を見直す動向がある。すなわち、F原子リッチなフッ化炭素系ポリマが下地材料層であるSi等の露出面に堆積した場合には、フッ化炭素系ポリマ中のF原子と下地のSi原子とは、単なる吸着あるいは付着にとどまらず、イオンの入射にアシストされて化学反応および反応生成物の脱離過程と進む。この一連の過程は、とりもなおさずエッチング反応であり、対下地材料層の選択性が低下する原因となる。このような観点から、フッ化炭素系ガスにCOを添加し、プラズマ中の過剰なF⁺をCOF_x等の形で捕捉してC/F比を増加する試みが第40回応用物理学関係連合講演会(1993年春季年会)講演予稿集P614、講演番号31a-ZE-10に報告されている。また同様の観点から、NF₃等の無機フッ素系エッチングガスにCOを添加して余剰のF⁺を捕捉し、選択性を向上する提案が、例えば米国特許第4,807,016号明細書に開示されている。

【0009】しかしながら、フッ化炭素系ガスにH₂やCOを添加して下地材料層との選択性を向上する手法においては、これら添加ガスの引火性や安全性について充分な配慮が必要である。とりわけクリーンルーム等の閉鎖空間での取り扱いには、検討の余地が大きい。また実用化に当たっては排気ガスの処理設備を新たに設ける必要がある。

【0010】一方半導体装置内での信号伝播の遅延を防止するため、配線間の絶縁膜を低誘電率化し配線間容量を低減する試みがロジックLSI等の高速性を要求される半導体デバイスで鋭意検討されている。低誘電率材料としては一般的な層間絶縁膜材料であるSiO₂にFを添加したSiO_xF_zが代表的であり、成膜プロセスにおいて従来技術と連続性があることからも注目される。一例としてTEOS/O₂/CF₄系原料ガスを用いたプラズマCVD方法が1993 Dry Process Symposium 予稿集P163、講演番号V-2に報告されている。この方法によればSiO₂に6at.%程度のFを含有させることにより、比誘電率は

4.1から3.2程度まで低減される。

【0011】しかしながら、SiOF層間絶縁膜のプラズマエッチングにおいては、エッチング中に逐次F⁺(Fラジカル)が放出され、プラズマ中のF⁺濃度を高める。F⁺は、下地材料層であるシリコンや、レジストマスクのエッチャントとなりうるので、エッチング選択性の確保はSiO₂やPSG、BSG、BPSG等の一般的な酸化シリコン系絶縁膜に比較して一層困難なものとなる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したF⁺を含有する低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッチングに関する各種問題点を解決することをその課題としている。すなわち本発明の課題は、下地材料層上に形成された低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバーニングするに当たり、対下地材料層および対レジストマスクの選択性に優れ、かつマイクロローディング効果が小さくパーティクル汚染の少ないプラズマエッチング方法を提供することである。

【0013】本発明の別の課題は、エッチングガス系からH₂やCO等、使用にあたって引火性や安全性に検討の余地のあるガスを排除し、また新たに排気ガス処理施設等の設備投資が不要な低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッチング方法を提供することである。

【0014】さらに本発明の別の課題は、配線間容量が低減され信号伝播速度が向上した高集積度半導体装置を安定に製造しうる低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッチング方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本願の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッチング方法は、上述した課題を達成するために提案するものであり、その第1の発明は、HおよびOを構成元素とするガスと、CおよびFを構成元素とするガスとを含む混合ガスを用い、下地材料層上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバーニングすることを特徴とするものである。本発明で採用するCおよびFを構成元素とするガスは一般式C_nF_mあるいはこれらの化合物内のF原子の一部をHで置換したC_nH₁F_{m-1}(n, mおよび1はそれぞれ自然数)で表される化合物であり、飽和化合物あるいは不飽和化合物の別を問わない。放電解離により生成するメインエッチャントであるCF₃⁺の生成効率からは、nは2以上の高次フッ化炭素系ガスの使用が望ましい。

【0016】第2の発明においては、HおよびOを構成元素とするガスと、CおよびFを構成元素とするガスとを含む混合ガスを用い、下地材料層上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜を、下地材料層が露出する直前までバーニングする工程と、この混合ガス中のHおよびOを構成元素とするガスの混合比を高め、下地材料層の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の層厚方向の残部をバーニン

グする工程とを、この順に施すことを特徴とするものである。下地材料層が露出する直前までバターニングする工程においては、エッティングレートのわずかな不均一性から、被エッティング基板上的一部分において下地材料層が不可避的に僅かに露出した場合もあり得るが、かかる場合も含むものとする。

【0017】さらに第3の発明においては、HおよびOを構成元素とするガスと、放電解離条件下でプラズマ中に遊離のイオウを放出しうるイオウ系化合物ガスを含む混合ガスを用いるとともに、被エッティング基板を室温以下に制御しつつ、下地材料層上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバターニングすることを特徴とするものである。本発明で用いる放電解離条件下でプラズマ中に遊離のイオウを放出しうるイオウ系化合物ガスは、具体的にはS₂F₂、SF₂、SF₄、S₂F₁₀、S₂Cl₂、S₃Cl₂、SCl₂、S₂Br₂、S₃Br₂、S₂Br等のハロゲン化イオウ系ガスおよびH₂Sが例示され、これら単独または組み合わせて使用できる。室温において液状の化合物は、公知の方法で加熱気化して用いればよい。ハロゲン化イオウガスとして一般的なSF₆は、放電解離条件下でプラズマ中に遊離のイオウを放出することは困難であるので、これを除外する。また室温とは通常の半導体装置の製造プロセスに使用するクリーンルームの室温のことであり、通常20~25°Cである。

【0018】いずれの発明においても、その好ましい実施態様においては、HおよびOを構成元素とするガスは、H₂OおよびH₂O₂(bp=152°C)のうちのいずれ1種であることが好ましい。また混合物として市販の過酸化水素水(30%あるいは2.5~3.0%)を用いてもよい。これらはいずれも液体ソースであるので、加熱蒸発、He等のキャリアガスによるバーリング、超音波気化等の手法によりエッティングチャンバに導入する。

【0019】本発明で対象とする低誘電率酸化シリコン系絶縁膜は、主としてSiO_xF_yおよびSiO_xN_yF_z(以下SiOFおよびSiONFと略記)のうちのいずれ1種である。これらSiOFおよびSiONFにさらにP、B、As等の不純物を含む低誘電率酸化シリコン系絶縁膜であってもよい。

【0020】

【作用】第1の発明においては、エッティングガス中のH₂OあるいはH₂O₂が解離することにより、H原子がプラズマ中に供給される。一方CF系あるいはCHF系ガスから解離生成するF⁺、および低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のエッティングにともない逐次放出されるF⁺をこのH原子が捕捉し、HFないしHOFの形でエッティングチャンバ外へ除去し、エッティング反応系のF⁺濃度の上昇を防止してC/F比を制御する。

【0021】

この結果、過剰なF⁺によるレジストマス

クや下地材料層とのエッティング選択性の低下が防止できる。さらに被エッティング基板上に堆積するフッ化炭素系ポリマ中のF原子が低減され、カーボンリッチでイオン入射耐性の高い膜となり、主として露出したSi等の下地材料層やレジストマスク上に堆積し、エッティング選択性を向上するのである。このカーボンリッチなフッ化炭素系ポリマは、フッ素成分が少ないのでイオン入射にアシストされる形で下地材料層と化学反応および反応生成物の脱離過程と進むことはなく、この面からも対下地材料層やレジストマスクとのエッティング選択性は向上する。

【0022】フッ化炭素系ポリマは、被エッティング層である低誘電率酸化シリコン系絶縁膜上にも形成されるが、エッティングにより放出されるO原子により直ちに酸化され、COやCO₂となって除去されるので、エッティングは高速で進行する。しかしながら、微細なコントラクトホールエッティングにおいては、被エッティング面積の割合が非常に小さいので、O原子の放出量も少ない。さらにアスペクト比の大きなコントラクトホール底部では、イオンの入射量が低下するので、フッ化炭素系ポリマが過剰に残存する。このため微細なコントラクトホール内ではエッティングレートが低下するマイクロローディング効果が発生する。この点、本発明においてはエッティングガス中のH₂OあるいはH₂O₂の分解生成物により、被エッティング層からのO原子放出量の不足が補充され、微細なコントラクトホール内でフッ化炭素系ポリマが過剰に堆積せず、マイクロローディング効果や寸法変換差の発生が回避される。またエッティングチャンバ内全体においても、過剰なフッ化炭素系ポリマ形成が抑制されるので、連続処理でロット数を重ねてもエッティングレートの低下やパーティクルレベルが上昇することがない。

【0023】本発明は以上のような技術的思想を根底としているが、さらに一層のエッティングレートの向上と高選択性を達成するために、プラズマエッティングを2段階化する方法を提案する。すなわち本願の第2の発明においては、ジャストエッティング工程に相当する下地材料層が露出する直前までバターニングした時点で混合ガスの混合比を変更し、オーバーエッティング工程においてはH₂およびOを構成元素とするガスの混合比を高める。この2段階エッティングにより、ジャストエッティング工程においては実用的な高速エッティングレートを確保できる。さらにオーバーエッティング工程においてはF⁺を一層低減し、またより効果的にF含有量の小さいフッ化炭素系ポリマが生成されるので、入射イオンエネルギーを低減した条件でも高選択性エッティングが可能となる。当然下地材料層のイオン照射ダメージも低減される。

【0024】本願の第3の発明においてはさらに、被エッティング基板温度を室温以下に制御しつつ、放電解離条件下でプラズマ中に遊離のイオウを放出しうるハロゲン化イオウ系ガスを添加する方法をも提案する。被エッチ

ング基板温度が低温制御されることによりラジカル反応が抑制されること、およびこれらハロゲン化イオウ系ガスの添加により、被エッチング基板上にはフッ化炭素系ポリマの他にイオウが堆積することの相乗効果により、Si等の対下地材料選択比や対レジストマスク選択比がさらに向上する。一方酸化シリコン系材料層表面では、スパッタリングにより放出されるO₂により、SO₂やSO₃となって速やかに除去されるので、エッチングレートの低下は事実上起こらない。したがって、エッチングレートを確保したまま高選択比エッチングが可能となる。

【0025】酸化シリコン系材料層のパターニング終了後は、被エッチング基板を90°C～100°Cに加熱すれば堆積したイオウは速やかに昇華除去され、被エッチング基板に対するコンタミネーションやパーティクル汚染を残す虞はない。イオウは、レジストアッキングの際にレジストと同時に酸化除去することも可能である。なお、これらハロゲン化イオウ系ガスとともに、N₂やN₂H₄、NF₃等のN系ガスを添加すれば、被エッチング基板上には塗化イオウポリマーであるポリチアジルが堆積する。ポリチアジルはイオウよりさらにイオン入射耐性が大きく、選択比向上やダメージ防止効果が高い。ポリチアジルもプラズマエッチング終了後は昇華除去可能であり、昇華温度は減圧下で約150°C以上である。イオウおよびポリチアジルの昇華温度から明らかなように、被エッチング基板温度がこれら昇華温度未満であればイオウあるいはポリチアジルは堆積可能である。ただし堆積膜の安定性の観点からは、被エッチング基板温度を室温以下、例えば20～25°C以下に制御することが望ましい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を一例としてコンタクトホール

C ₄ F ₈	50	sccm
H ₂ O	10	sccm
ガス圧力	2.0	Pa
RF電源パワー密度	2.0	W/cm ² (13.56MHz)
磁界強度	1.5×10 ⁻²	T
被エッチング基板温度	5	°C

被エッチング基板温度は、エッチング工程中5°Cを維持した。このプラズマエッチング工程においては、F⁺によるラジカル反応が、主としてCF_x⁺のイオン入射にアシストされる形で低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3の異方性エッチングが進行した。エッチングレートは850nm/minであった。

【0030】またプラズマ中にはH₂Oの解離により生成したH⁺やOH⁺あるいはこれらのイオンが、C₄F₈の解離や被エッチング層から放出される過剰なF⁺を捕捉する。この結果、被エッチング基板上に堆積するフッ化炭素系ポリマー(図示せず)は、F成分の含有量の少ないものであり、高いイオン入射耐性を有していた。フッ化炭素系ポリマーは、プラズマエッチングにより露出す

やビアホール加工に適用した具体的実施例につき、添付図面を参照して説明する。

【0027】実施例1

本実施例は第1の発明を適用し、フッ化炭素系ガスであるC₄F₈と、H₂Oを含む混合ガスにより、シリコン基板上のSiOFからなる低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をプラズマエッチングしてコンタクトホールを形成した例であり、これを図1(a)～(b)を参照して説明する。

【0028】まず図1(a)に示すように、予め不純物拡散層2等が形成されたSi等の半導体基板1上に、SiOFからなる低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3を形成する。この低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3は、一例としてTEOS/C₂F₆/H₂O/O₂系のソースガスを用い、プラズマCVDにより成膜したものである。このプラズマCVD法は本願出願人が先に特願平6-97631号として出願したものであり、残留水酸基や有機物が少なく、またステップカバレッジに優れたSiOFが得られる。つぎに化学增幅型レジストとKrfエキシマレーザリソグラフィにより、0.25μmの開口径を有するレジストマスク4を接続孔開口位置にパターニングする。低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3の厚さは一例として500nmである。ここまで形成した図1(a)に示すサンプルを、被エッチング基板とする。

【0029】つぎにこの被エッチング基板を磁場を併用したマグネットロンRIE装置の基板ステージ上に載置し、下記条件により酸化シリコン系材料層3の露出部分をプラズマエッチングする。なお基板ステージは、アルコール系冷媒が循環する冷却配管を内蔵することにより、0°C以下に温度制御できるものである。

C ₄ F ₈	50	sccm
H ₂ O	10	sccm
ガス圧力	2.0	Pa
RF電源パワー密度	2.0	W/cm ² (13.56MHz)
磁界強度	1.5×10 ⁻²	T
被エッチング基板温度	5	°C

る下地材料層であるシリコン等の半導体基板、正確には不純物拡散層2上やレジストマスク4上に主として堆積する結果、高い選択比が得られる。すなわち、下地材料層である半導体基板1が露出した段階で、その表面にフッ化炭素系ポリマーが堆積するのでエッチングレートは大幅に低下し、この結果高い選択比が達成されるのである。選択比は、対下地材料層が約40、対レジストマスクが約7であった。被エッチング基板にコンタクトホール5が開口された、プラズマエッチング終了後の状態を図1(b)に示す。

【0031】本実施例によれば、C₄F₈と水蒸気を含む混合ガスを用いて低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をプラズマエッチングすることにより、高い選択比と均一性

と共に満たすコントラクトホール開口プロセスが達成できた。

【0032】実施例2

本実施例は、同じく第1の発明を適用し、 $C_4 F_8$ と、 $H_2 O_2$ を含む混合ガスにより、下層配線上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をプラズマエッティングしてビアホールを開口した例であり、これを図2(a)～(b)を参照して説明する。

【0033】本実施例で採用した図2(a)に示す被エッティング基板は、下層層間絶縁膜6上に例えば不純物を

$C_4 F_8$	50	sccm
$H_2 O_2$	10	sccm
ガス圧力	2.0	Pa
R F電源パワー密度	2.0	W/cm ² (13.56MHz)
磁界強度	1.5×10^{-2}	T
被エッティング基板温度	5	°C

被エッティング基板温度は、エッティング工程中5°Cを維持した。このプラズマエッティング工程においては、F⁺によるラジカル反応が、主として $C F_x^+$ のイオン入射にアシストされる形で低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3の異方性エッティングが進行した。エッティングレートは950nm/minであった。

【0035】またプラズマ中には $H_2 O_2$ の解離により生成したH⁺やOH⁺あるいはこれらのイオンが、 $C_4 F_8$ の解離や被エッティング層から放出される過剰なF⁺を捕捉するので、前実施例1とほぼ同様の効果が得られる。すなわちエッティングの選択比は下地材料層である多結晶シリコンからなる下層配線7に対して約40、レジストマスク4に対し約6の値が得られた。ビアホール8が開口された、プラズマエッティング終了後の状態を図2(b)に示す。本実施例によれば、 $C_4 F_8$ と過酸化水素を含む混合ガスを用いて低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をプラズマエッティングすることにより、高い選択比と

$C_3 F_8$	50	sccm
$H_2 O$	10	sccm
ガス圧力	2.0	Pa
R F電源パワー密度	2.2	W/cm ² (13.56MHz)
磁界強度	1.5×10^{-2}	T
被エッティング基板温度	15	°C

エッティングの終点は、予め同一のエッティング条件で低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3のエッティングレートを求め、時間制御により決定した。第1段のプラズマエッティング終了後の状態を図3(b)に示す。コントラクトホール開口予定個所の凹部底面には、低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の残余部3aが見られる。本エッティング工程は基本的には前実施例1と同様の原理にもとづきエッ

$C_3 F_8$	40	sccm
$H_2 O$	20	sccm
ガス圧力	2.0	Pa
R F電源パワー密度	1.2	W/cm ² (13.56MHz)

含む多結晶シリコンからなる下層配線7と低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3が形成され、それに下層配線7に臨む、例えは0.25μmの開口部が設けられたレジストマスク4を形成したものである。低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3の厚さは一例として500nmである。

【0034】この被エッティング基板を前実施例と同じマグネットロンRIE装置の基板ステージ上に載置し、下記条件により低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3の露出部分をプラズマエッティングする。

均一性を共に満たすビアホール開口プロセスが達成できた。

【0036】実施例3

本実施例は第2の発明を適用し、シリコン基板上のSiO₂からなる低誘電率酸化シリコン系絶縁膜を、フッ化炭素系ガスである $C_3 F_8$ と、 $H_2 O$ を含む混合ガスにより、その混合比を変えて2段階プラズマエッティングしてコントラクトホールを形成した例であり、これを図3(a)～(c)を参照して説明する。

【0037】図3(a)に示す被エッティング基板は前実施例1で参照した図1(a)に示す被エッティング基板と同様であるので重複する説明は省略する。この被エッティング基板をマグネットロンRIE装置の基板ステージ上に載置し、下記条件により酸化シリコン系材料層3の露出部分を下地材料層が露出する直前までプラズマエッティングする。

チングが進行するが、R F電源パワー密度と被エッティング基板温度を高めた条件を採用したのでエッティングレートは1200nm/minとなった。

【0038】つぎに $H_2 O$ の混合比を高めた下記プラズマエッティング条件に切り替え、低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の残余部3aを除去する。

磁界強度 1.5×10^{-2} T
被エッティング基板温度 15 °C

本オーバーエッティング工程においては、 H_2O の混合比を高めたことにより F^+ が有効に補足されたこと、およびRF電源パワー密度を低減したことの寄与により、エッティング選択比は対下地材料層が約6.0、対レジストマスクが約9であった。低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3にコンタクトホール5が開口されたプラズマエッティング終了後の状態を図3(c)に示す。

【0039】本実施例によれば、 H_2O の混合比を変更する2段階エッティング条件の採用により、高い選択比、均一性および高スループットをともに満たす低誘電率酸化シリコン系絶縁膜のプラズマエッティングが可能となる。

【0040】実施例4

本実施例は本願の第3の発明を適用し、 $CF_4/H_2O/S_2F_2$ 混合ガスにより下層配線上の低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をプラズマエッティングしてビアホールを開口した例であり、これを再度図2(a)～(b)を参照して説明する。

【0041】本実施例で採用した図2(a)に示す被エッティング基板は、先の実施例2で説明したものと同一であるので重複する説明は省略する。この被エッティング基板を、基板バイアス印加型ICP(Inductive Coupled Plasma)エッティング装置の基板ステージ上に載置し、下記条件により低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3の露出部分をプラズマエッティングする。このエッティング装置の基板ステージは、チラーにより冷却したアルコール系冷媒を循環することにより被エッティング基板を-数十°Cに冷却できる機構を有する。

CF_4	20 sccm
H_2O	20 sccm
S_2F_2	20 sccm
ガス圧力	0.8 Pa

ICP電源 1000 W (2.0 MHz)

基板バイアス電圧 300 V

被エッティング基板温度 -30 °C

被エッティング基板温度は、エッティング工程中-30°Cを維持した。このプラズマエッティング工程においては、 CF_4 および S_2F_2 の解離によりプラズマ中に生じた F^- によるラジカル反応が、主として CF_3^+ のイオン入射にアシストされる形で低誘電率酸化シリコン系絶縁膜3の異方性エッティングが進行した。エッティングレートは950 nm/minであった。

【0042】またプラズマ中には H_2O の解離により生成した H^+ や OH^- あるいはこれらのイオンが過剰な F^- を捕捉すること、および低温冷却により F^- 自体の活性が抑制されていること、さらに F^- 含有量の少ない強固なフッ化炭素系ポリマーに加えてイオウの堆積を併用すること等の効果により、エッティングの選択比は実施例

3と比較してさらに高い値が得られた。またイオウの堆積分だけフッ化炭素系ポリマーの堆積量を低減することが可能であり、この結果マイクロローディング効果も有効に低減された。プラズマエッティング終了後の状態を図2(b)に示す。

【0043】本実施例によれば、 CF_4 と H_2O の混合ガスに、さらに S_2F_2 を添加し、被エッティング基板を室温以下に制御しながら低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバターニングすることにより、高い選択比と下地材料層に与える低ダメージ性をともに達成することができる。特に本実施例においては、プラズマエッティング終了後、基板ステージを90°C～100°Cに加熱することにより、被エッティング基板上や基板ステージ近傍に堆積したイオウは、容易に昇華除去でき、パーティクル汚染やコンタミネーションを惹起することがない。またフッ化炭素系ポリマーの堆積を低減でき、被エッティング基板の処理枚数を重ねて連続処理を行っても、フッ化炭素系ポリマー過剰なチャンバ内雰囲気が形成されることなく、エッティングレートの低下やマイクロローディング効果が発生することはない。またチャンバ内のパーティクルレベルが増加することもない。

【0044】以上、本発明を4つの実施例により説明したが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0045】例えば、フッ化炭素系ガスとして C_4F_8 と C_3F_8 および CF_4 を例示したが、飽和、不飽和を問わず他のCF系ガスを単独または組み合わせて用いることができる。F原子の一部がHに置換されたCHF系ガスを用いてもよい。同じく、F原子の一部がC1やBr等他のハロゲン原子に置換された化合物であってもよい。

【0046】放電解離条件下でプラズマ中に遊離のイオウを放出しうるハロゲン化イオウ系ガスとして、 S_2F_2 を代表としてとりあげたが、これ以外に SF_2 、 SF_4 、 S_2F_{10} 、 S_2Cl_2 、 S_3Cl_2 、 SCl_2 、 S_2Br_2 、 S_3Br_2 、および S_2Br_{10} が例示され、これら単独または組み合わせて使用できる。 H_2S は単独ではエッティング作用はないので、CF系ガスや他のハロゲン系ガスと併用する必要がある。

【0047】低誘電率酸化シリコン系絶縁膜として $SiOF$ を例示したが、窒素を含有する $SiONF$ であってもよい。これらにさらにP、BおよびAs等の不純物を含有していてもよい。あるいは SiO_2 やPSG、BPSG、 Si_3N_4 等一般的な誘電体材料との積層構造膜であってもよい。レジストマスクを使用しないセルフアラインコンタクトへの適用も可能である。またコンタクトホールやビアホール加工に限らず、LDDサイドウォールスペーサ加工等、下地材料層との高選択比が要求さ

れる各種プラズマエッティングにも適用可能である。

【0048】その他、被エッティング基板の構造、プラズマエッティング装置、プラズマエッティング条件等、本発明の技術的思想の範囲内で適宜選択して適用することが可能である。

【0049】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本願の第1の発明によればプラズマ中のF⁺の制御、および被エッティング基板上に堆積するフッ化炭素系ポリマ中のF含有量の制御により、低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の高選択比エッティングが可能となる。

【0050】第2の発明によれば、混合ガスの組成比を変えた2段階エッティングの採用により高スループット加工に加え、上記効果を徹底できる。

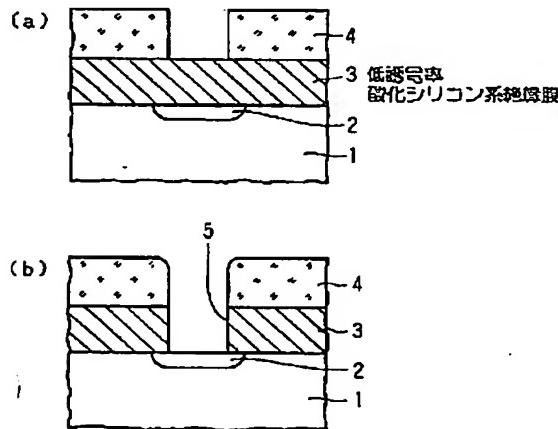
【0051】第3の発明によれば、イオウあるいはポリチアジルの堆積を併用することにより、一層の選択比の向上と低ダメージに加え、マイクロローディング効果の低減および低汚染の効果が得られる。

【0052】以上の効果により、本発明によれば低誘電率酸化シリコン系絶縁膜を用いた高集積度半導体装置を安定かつ安全に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプラズマエッティング方法を適用した実施例1を、その工程順に説明する概略断面図であり、(a)は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜上にコンタクトホール開口用のレジストマスクを形成した状態、(b)は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバターニングしてビアホールを完成した状態。

【図1】



は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバターニングしてコンタクトホールを完成した状態である。

【図2】本発明のプラズマエッティング方法を適用した実施例2および4を、その工程順に説明する概略断面図であり、(a)は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜上にビアホール開口用のレジストマスクを形成した状態、(b)は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜をバターニングしてビアホールを完成した状態である。

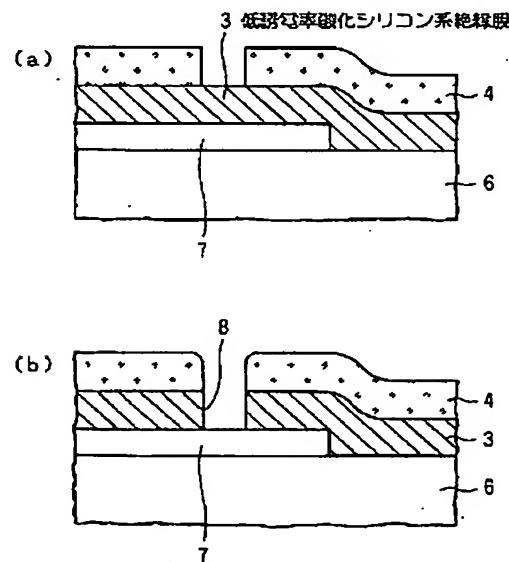
【図3】本発明のプラズマエッティング方法を適用した実施例3を、その工程順に説明する概略断面図であり、

(a)は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜上にコンタクトホール開口用のレジストマスクを形成した状態、(b)は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜を下地材料層が露出する直前までバターニングした状態、(c)は低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の層厚方向の残部をバターニングしてコンタクトホールを完成した状態である。

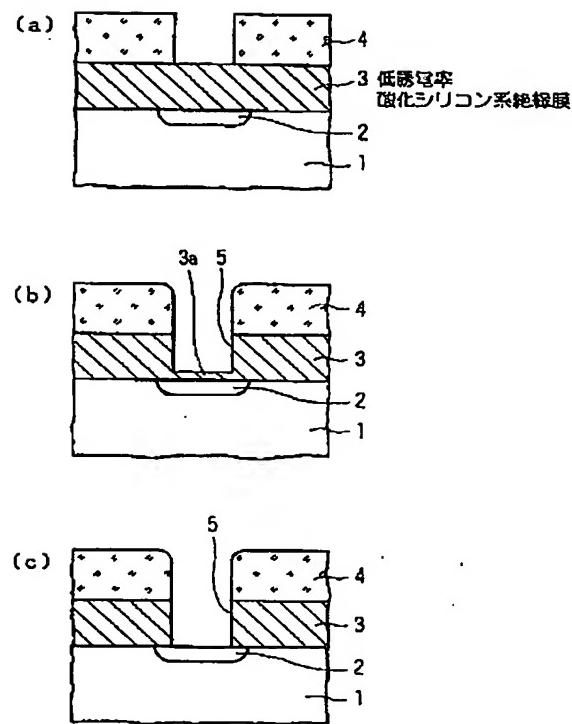
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------------|
| 1 | 半導体基板 |
| 2 | 不純物拡散層 |
| 3 | 低誘電率酸化シリコン系絶縁膜 |
| 3a | 低誘電率酸化シリコン系絶縁膜の残余部 |
| 4 | レジストマスク |
| 5 | コンタクトホール |
| 6 | 下層層間絶縁膜 |
| 7 | 下層配線 |
| 8 | ビアホール |

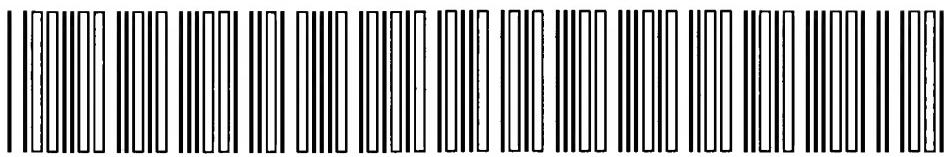
【図2】



【図3】



IDS REFERENCES



FOR



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets

European Patent Office
Postbus 5818
2280 HV RIJSWIJK
NETHERLANDS
Tel. +31 (0)70 340-2040
Fax +31 (0)70 340-3016



Glawe, Delfs, Moll
Patent- und Rechtsanwälte
Postfach 26 01 62
80058 München
ALLEMAGNE

GLAWE • DELFS • MOLL

30. März 2009

EINGANG MÜNCHEN

Date

26.03.09

Reference es-G2417(P)OHMI	Application No./Patent No. 05709633.1 - 1235 / 1720202 PCT/JP2005001513
Applicant/Proprietor Foundation for Advancement of International Science	

Communication

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the supplementary European search report under Article 153(7) EPC for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.



1 additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

Refund of the search fee

If applicable under Article 9 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



PL

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number
EP 05 70 9633

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages		
X	JP 08 222551 A (SONY CORP) 30 August 1996 (1996-08-30) * paragraphs [0004], [0012], [0013], [0024] * * paragraphs [0027] - [0030]; figures 2a-c *	1-25	INV. H01L21/311 H01L21/02 H01L21/768
X	JP 09 027472 A (SONY CORP) 28 January 1997 (1997-01-28) * paragraphs [0003], [0036] - [0038]; figures 3a-c *	1-25	
X	US 5 296 094 A (SHAN HONGGING [US] ET AL) 22 March 1994 (1994-03-22) * columns 4-7; figures 2-4 *	1-9, 16-23	
X	US 4 484 979 A (STOCKER HANS J [US]) 27 November 1984 (1984-11-27) * columns 5-6; figures 1-3 *	16,18, 20-22	
X	US 6 025 255 A (CHEN BI-LING [TW] ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) * column 4, line 33 - column 6; figures 4A-G *	13-15	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)
A	GOTO T ET AL: "A new microwave-excited plasma etching equipment for separating plasma excited region from etching process region" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PART 1 (REGULAR PAPERS, SHORT NOTES & REVIEW PAPERS) JAPAN SOC. APPL. PHYS JAPAN, vol. 42, no. 4B, April 2003 (2003-04), pages 1887-1891, XP002519514 ISSN: 0021-4922 * the whole document *	1-25	H01L
		-/-	
2	The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.		
Place of search		Date of completion of the search	Examiner
The Hague		16 March 2009	Szarowski, Anne
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number
EP 05 70 9633

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
A	MIYAKO MATSUI ET AL: "Mechanism of highly selective SiO ₂ contact hole etching; Mechanism of highly selective SiO ₂ " PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 11, no. 3A, 1 August 2002 (2002-08-01), pages A202-A205, XP020070015 ISSN: 0963-0252 * the whole document *	1-25	
D,A	RYU KAIHARA ET AL: "Damage-free contact etching using balanced electron drift magnetron etcher" PROCEEDINGS OF ISSM 2000. THE 9TH. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING. TOKYO, JAPAN, SEPT. 26 - 28, 2000; [IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING], NEW YORK, NY : IEEE, US, vol. CONF. 9, 26 September 2000 (2000-09-26), pages 102-105, XP010587104 ISBN: 978-0-7803-7392-1 * the whole document *	1-25	
A	US 6 159 862 A (YAMADA MASAHIRO [JP] ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) * figures 15A,15B,17A,18A *	1-25	
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
2	Place of search The Hague	Date of completion of the search 16 March 2009	Examiner Szarowski, Anne
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 05 70 9633

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

16-03-2009

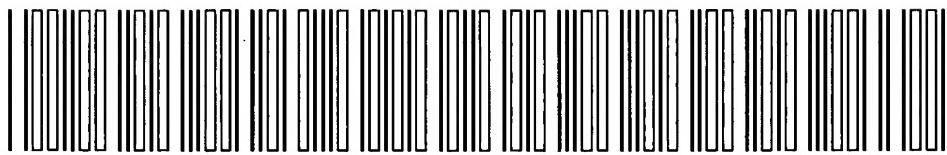
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 8222551	A	30-08-1996	JP	3718537 B2	24-11-2005
JP 9027472	A	28-01-1997	JP	3380947 B2	24-02-2003
US 5296094	A	22-03-1994	NONE		
US 4484979	A	27-11-1984	NONE		
US 6025255	A	15-02-2000	NONE		
US 6159862	A	12-12-2000	NONE		

Bitte beachten Sie, dass angeführte Nichtpatentliteratur (wie z. B. wissenschaftliche oder technische Dokumente) je nach geltendem Recht dem Urheberrechtsschutz und/oder anderen Schutzarten für schriftliche Werke unterliegen könnte. Die Vervielfältigung urheberrechtlich geschützter Texte, ihre Verwendung in anderen elektronischen oder gedruckten Publikationen und ihre Weitergabe an Dritte ist ohne ausdrückliche Zustimmung des Rechtsinhabers nicht gestattet.

Veuillez noter que les ouvrages de la littérature non-brevets qui sont cités, par exemple les documents scientifiques ou techniques, etc., peuvent être protégés par des droits d'auteur et/ou toute autre protection des écrits prévue par les législations applicables. Les textes ainsi protégés ne peuvent être reproduits ni utilisés dans d'autres publications électroniques ou imprimées, ni rediffusés sans l'autorisation expresse du titulaire du droit d'auteur.

Please be aware that cited works of non-patent literature such as scientific or technical documents or the like may be subject to copyright protection and/or any other protection of written works as appropriate based on applicable laws. Copyrighted texts may not be copied or used in other electronic or printed publications or re-distributed without the express permission of the copyright holder.

IDS REFERENCES



FOR